

④Int.Cl. ⑤日本分類
H 01 I 7/02 99(5)B 12
H 05 b 33/16 99(5)J 4
H 01 I 15/06 99(5)J 42

⑥日本国特許庁

特許公報

⑦特許出願公告

昭49-34267

⑧公告 昭和49年(1974)9月12日

発明の数 2

(全4頁)

1

⑨半導体装置の製造方法

⑩特 願 昭45-65772
⑪出 願 昭45(1970)7月29日
⑫発明者 浅井彰二郎
国分寺市東恋ヶ窓1の280株式会社日立製作所中央研究所内
⑬出願人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1の5の1
⑭代理人 弁理士 沢木誠一

図面の簡単な説明

第1図は従来の半導体装置の断面図、第2図は本発明の半導体装置の製造方法における熱処理前のウエハの断面図、第3図は前記熱処理の方法を示す説明図、第4図はZnTeとAl₂Te₃より成る系の状態図、第5図は本発明方法によりダイオードを製造する場合の断面図、第6図a, bは夫々本発明方法によりオーミック接触を形成せしめる場合の工程説明用断面図、第7図aは前記オーミック接触の電流電圧特性曲線図、第7図bは第7図aに示す特性を説明するための電流-電圧特性曲線図である。

発明の詳細な説明

本発明は半導体装置の製造方法に関するものであつて、第Ⅱ族元素及び第Ⅵ族元素より成る化合物半導体基板の上面に第Ⅲ族元素及び第Ⅵ族元素を含む化合物を堆積せしめ、前記基板及び前記堆積せしめた化合物の共晶点以下の温度に加熱して前記第Ⅲ族元素を前記基板内に不純物として導入せしめるようにしたことを特徴とする。

以下図面によつて本発明の実施例を説明する。

一般にZn, Cd等の第Ⅱ族元素及びS, Se, Te等の第Ⅵ族元素より成る半導体結晶基板に外部から不純物を導入して得られる半導体装置においては、これが広バンドギャップを有し、例えば緑色

発光ダイオードとしての用途が期待できるにも拘らず、従来Si, Ge, GaAs等の半導体若しくはGaAs-GaP等の混晶半導体のようにその不純物拡散によりp-n接合を得ることが困難であり、又前記第Ⅱ族元素又は第Ⅵ族元素の揮発性が更に前記拡散等の熱処理を困難ならしめている。

現在実施されているZnSe, ZnTe等を用いた半導体装置の製造方法は殆んど以下に述べる異種接合(ヘテロ接合)を用いる手段のみである。このヘテロ接合は互に異種の半導体による接合であつて、第1図に示すように例えばp型結晶のみが得られるZnTe単結晶の基板1の上面にn型結晶を形成する傾向を有するZnS層2を真空蒸着法によつて堆積せしめて設けるようにし、或いはInAs単結晶基板上にZnTe層を気相成長により設け、若しくはZnSe単結晶基板上にGaAs層を液相成長せしめるようにして形成され、例えば発光ダイオードとして利用される。而してかかるヘテロ接合においては本質的に次のような欠点がある。

20 (1) 基板結晶1とその上に設ける被着層結晶2間の格子定数の不一致により多数の格子欠陥が発生し、発光ダイオードの発光効率が低下する。
(2) 前記両結晶1及び2間の熱膨脹係数の不一致によりクラックが生ずる。

25 (3) バンドギャップの不一致により界面単位等が生じて特性の変動が大きい。
又最近ZnTe基板上にZn及びAlの溶融体により若しくはAl蒸着層により半導体装置を製造することもできるが再現性が悪く、特に前者において30は表面が荒れるようになる欠点がある。

本発明においては上記のような点を除くため第2図に示すように、ZnTeの単結晶から成るp型の基板1の表面を鏡面研磨した後化学的に清浄ならしめ、Al₂Te₃の粉末約200mgを装填せしめ35たアルミナ被覆のタンクステン製のポートに前記基板1を配置し、1×10⁻⁶Pa以下の真空界圏気中で通電して真空蒸着により前記基板1の上

2

3

面に約 3000 \AA の厚さに前記 Al_2Te_3 を堆積せしめて拡散源層3を形成した後更にこの拡散源層3の上面に SiO を 2000 \AA の厚さに堆積せしめて第1の保護膜4を設け、次いで石英をスパッタ源として有するスパッタリング装置に前記基板を入れて電圧 1 KV の高周波により前記基板1の下面及び前記第1の保護膜4の上面に SiO_2 より成る第2の保護膜5を設け、これを第3図に示すように加熱管6内に位置せしめた石英板より成る治具7上に配置し、矢印に示すように供給した H_2 、 N_2 等の不活性ガス雰囲気中で加熱炉8により、その準2元系相図を表わす第4図に点Eで示す前記基板1及び拡散源層3の共晶点(840°C)以下の温度に加熱せしめるようにして半導体装置を製造せしめる。

尚第3図中Wは第2図に示すウエハ全体を示し、第4図中Lは液相線、 L' は共晶線である。

本発明半導体装置の製造方法は上記の通りであるから前記加熱によつて前記拡散源層3を作つている Al_2Te_3 を前記基板1中に拡散せしめることができ容易にpn接合を形成せしめることができる。しかもこの加熱処理においてはその温度が前記共晶点E以下の温度でよいため前記基板及び拡散源層3のいずれも液相となることなく、従つて表面が平坦且均一な拡散層が得られ優れた特性を有する半導体装置を再現性高く製造せしめることができる。例えば第5図に示すようにそのキャリア濃度が $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である前記基板1の上面に絶縁膜9を設け、その一部をホトレジストにより除去した後前記拡散層源層3を形成し、前記加熱を 800°C で10時間行なうと深さ 1.5μ のpn接合を有するZnTeプレーナ型ダイオードを製造することができ、これによれば 10 mA の電流で緑色発光が得られる。又前記拡散源層3を作つている Al_2Te_3 は吸湿性であるが SiO より成る第1の保護膜4によつてその吸湿を防止することができると共に SiO_2 より成る第2の保護膜5により熱処理の際の前記 Al_2Te_3 の分解を防止することができるため、前記加熱管6としてその操作等が著しく煩雑な閉管を要することなく、閉管を用い40得、信頼性の高い不純物拡散を容易に行なうことが

4

できる。

更に本発明方法によれば第Ⅱ族-第Ⅶ族化合物半導体にオーミック接触を形成せしめることができる。例えば第6図aに示すようにn型 CdS の単結晶より成る基板1の上面及び下面を鏡面研磨して上記実施例と同様にして Ga_2S_3 より成る拡散源層3を堆積せしめて形成し、更に SiO_2 の保護膜5を設けた後温度 700°C で2時間に亘り水素気流中で開管熱処理して前記基板1の上下面にn+型の拡散層3'を形成せしめ、希フ酸溶液により前記保護膜を、及び苛性カリ溶液により前記拡散源層3を除去せしめ、第6図bに示すように前記拡散層3'の形成されている前記基板1の上下面に夫々接触してアルミニウム電極10, 10を真空蒸着により設ける。このようにして得られる半導体装置の前記電極10, 10間の電流-電圧特性は第7図aに示すように非整流性であつて、極めて低比抵抗のオーミック接触が形成されることが判断される。これに対し本発明方法によらず単に CdS 基板1の上下面に夫々アルミニウム電極を蒸着したものは第7図bにその電流-電圧特性を示すように整流性を示す。

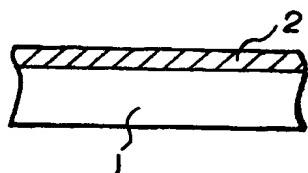
上記のように本発明半導体装置の製造方法によれば極めて簡単な方法によつて、第Ⅱ族及び第Ⅶ族元素より成る化合物半導体に良好な拡散層を再現性よく形成せしめることができ、特性が優れたpn接合又はオーミック接触が得られる工業上大きな利益がある。

◎特許請求の範囲

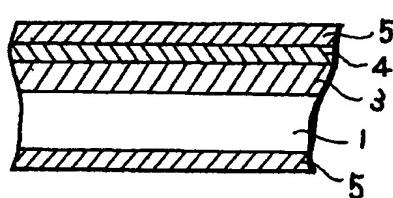
1 第Ⅱ族元素及び第Ⅶ族元素より成る化合物半導体基板の上面に、第Ⅲ族元素及び第Ⅵ族元素を含む化合物を堆積せしめ、前記基板及び前記堆積せしめた化合物の共晶点以下の温度に加熱して前記第Ⅲ族元素を前記基板内に不純物として導入せしめるようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

2 前記堆積せしめた化合物の上面を保護膜によつて被覆せしめた後前記加熱を行ない第Ⅲ族元素及び第Ⅵ族元素の変質及び蒸発を防止するようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

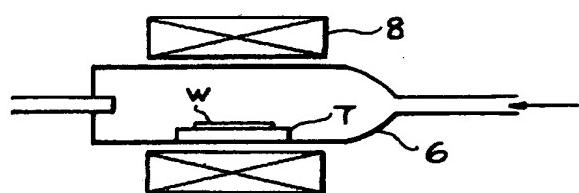
第1図



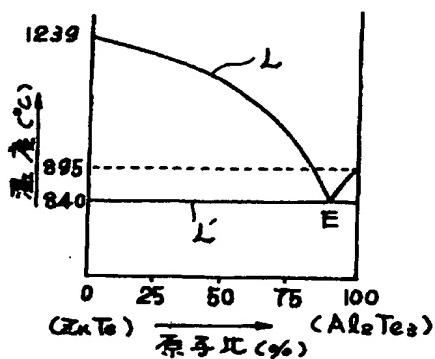
第2図



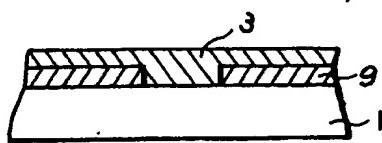
第3図



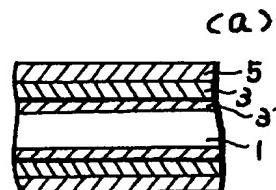
第4図



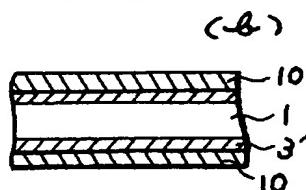
第5図



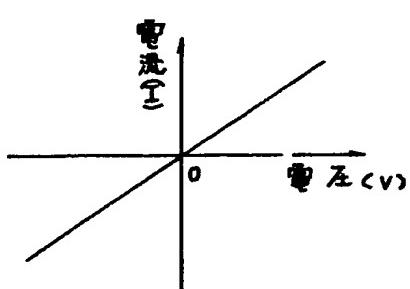
第6図



第6図



第7図(a)



第7図(b)

